



플라즈마/촉매 공정을 이용한 n-헵테인과 일산화탄소 동시제거

이상백 · 조진오 · †목영선

제주대학교 생명화학공학과

(2015년 10월 14일 접수, 2016년 2월 29일 수정, 2016년 4월 7일 채택)

Combined Removal of n-heptane and CO using Plasma-catalytic Process

Sang Baek Lee · Jin Oh Jo · †Young Sun Mok

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju, 63243, Korea

(Received October 14, 2015; Revised February 29, 2016; Accepted April 7, 2016)

요 약

본 연구는 플라즈마/촉매 공정을 이용하여 n-헵테인과 일산화탄소의 동시제거에 대해 조사하였다. n-헵테인과 일산화탄소의 분해특성을 파악하기 위해 플라즈마/촉매 공정과 촉매공정의 분해효율을 비교하였고, 촉매의 종류, 온도, 전력 등을 변화시켜 실험을 진행하였다. n-헵테인의 분해효율은 반응기 내부의 온도보다는 에너지밀도에 더 영향을 많이 받는 것으로 확인되었으며, 일산화탄소는 에너지밀도와 반응기 내부 온도 모두의 영향을 받는 것으로 나타났다. 촉매의 종류를 달리하며 n-헵테인의 분해효율을 조사한 결과 Pd/ γ -Al₂O₃ > Ru/ γ -Al₂O₃ ≈ Ag/ γ -Al₂O₃ 순으로 나타났다. 특히, Pd/ γ -Al₂O₃를 사용한 경우 n-헵테인 분해 과정에서 일산화탄소가 거의 발생하지 않았으며, CO₂ 선택도가 100%에 가까웠다. 일산화탄소 분해효율은 Pd/ γ -Al₂O₃ > Ru/ γ -Al₂O₃ > Ag/ γ -Al₂O₃ 순으로 나타났으며, 180℃ 이하의 온도에서는 플라즈마/촉매 공정의 효율이 높고, 180℃ 이상에서는 촉매 공정의 분해효율이 높았다.

Abstract - Combined removal of n-heptane and carbon monoxide (CO) using a plasma-catalytic process was investigated. The performance of the plasma-catalytic process was compared with that of the catalyst-alone process to characterize the decomposition of n-heptane and CO with the operation parameters such as the type of catalyst, reaction temperature, and discharge power. From several sets of experiments, it was found that the decomposition efficiency of n-heptane mainly depended on the specific input energy rather than the reactor temperature, whereas the oxidation of CO on both the energy density and the reaction temperature. The results conducted over several metal oxide catalysts exhibited that the decomposition efficiency of n-heptane was in the order: Pd/ γ -Al₂O₃ > Ru/ γ -Al₂O₃ ≈ Ag/ γ -Al₂O₃. Especially, Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst did hardly generate CO as a byproduct during the decomposition of n-heptane under an appropriate condition, revealing CO₂ selectivity of nearly 100%. The CO oxidation efficiency was largely affected by the type of catalyst (Pd/ γ -Al₂O₃ > Ru/ γ -Al₂O₃ > Ag/ γ -Al₂O₃). At temperatures below 180℃, the plasma-catalytic process was more effective in the oxidation of CO, while above 180℃, the catalytic process resulted in slightly higher CO oxidation efficiency.

Key words : plasma, catalyst, n-heptane, carbon monoxide, palladium

†Corresponding author:smokie@jejunu.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

I. 서 론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 대기오염을 일으키는 주요 인자 중 하나로써, 증기압이 높고 광화학 반응에 의해 스모그를 형성시킨다. 미국 환경 보호국(EPA)에 따르면 대기 중으로 방출되는 VOCs의 약 70%에서 독성이 의심된다고 하였다. VOCs로 인한 대기오염의 심각성은 1950년대 L.A 스모그로 인하여 이슈가 되었고, 이후에 VOCs의 배출기준과 관련 규정이 만들어졌으며, 환경에 대한 대중의 인식이 높아짐에 따라 더욱 엄격히 관리되고 있다[1-5].

VOCs를 제거하는 방법에는 흡착, 흡수, 자외선 산화, 생물학적 여과, 촉매산화, 열소각 등 여러 가지 기술이 알려져 있다. 흡착제를 사용할 경우 흡착제 재생과정에 에너지가 필요하며 흡착제의 폐기시 2차 오염을 일으킬 수 있다. 광촉매는 본질적으로 반응이 매우 느리고 휘발성 유기화합물 제거 효율이 낮은 단점이 있다. 열소각 방법은 에너지 소모가 많아 높은 농도(1% 이상)의 오염물질을 제거하는 데에는 적합하나, ppm 수준의 오염물질을 처리하는 방법으로는 적합하지 않다. 따라서 고효율, 저비용의 경제적인 기술개발이 필요한 실정이다[4,6-8].

저온 플라즈마 기술은 비교적 새로운 대기오염물질 처리기술로 플라즈마에 의해 발생된 전자(1-10 eV)가 플라즈마 발생 영역에 유입되는 기체(공기, 휘발성 유기화합물 등)와 충돌하여 발생된 자유라디칼, 오존, 여기분자, 이온 등의 화학반응종과 반응 또는 전자의 직접적인 충돌에 의해 휘발성 유기화합물이 분해되는 기술이다. 저온 플라즈마 기술은 일반적으로 1000 ppm이하의 낮은 농도의 대기오염물질을 분해하는데 효과적이다[4,9,10].

저온 플라즈마는 전기방전에 의해 쉽게 생성시킬 수 있고, 시스템이 소형이며, 운용이 용이한 장점이 있다. 하지만 처리물질이 비 선택적이며, 원치 않는 부산물을 생성시킬 뿐만 아니라 CO₂ 선택도가 낮아 실제 산업에 적용하기가 쉽지 않다. 이에 따라 최근에는 저온 플라즈마와 촉매, 광촉매, 흡착공정 등을 결합한 하이브리드 시스템을 이용한 연구가 수행되고 있다 [2,11,12].

Gandhi 등[13]은 α -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ 등의 유전체를 플라즈마 방전 영역에 배치하여 에틸렌 분해 실험을 수행한 결과 α -Al₂O₃를 사용한 경우, 유전체를 사용하지 않은 경우에 비해 에틸렌 제거효율이 약 50%, CO_x 선택도가 약 30%, 카본밸런스가 약 30% 이상 증가한다고 보고하였다.

Kim 등[10]과 Trinh 등[14]은 저온플라즈마/촉매 시스템에서 휘발성 유기화합물을 촉매에 흡착/분해

하는 방법을 사용하였다. Trinh 등[14]에 의하면 휘발성 유기화합물을 촉매에 흡착/분해하는 방법은 흡착 단계에서 에너지 소모가 없어 기존의 연속운전 저온 플라즈마/촉매 공정에 비해 에너지효율 및 제거효율이 향상된다고 하였다.

Li 등[15]은 플라즈마 공정과 촉매 공정을 직렬로 배열한 2단 구조의 반응기를 이용하여 휘발성 유기화합물 분해 연구를 수행하였다. 2단계 구조로 배치할 경우 저온 플라즈마 공정에서 생성된 부산물이 촉매공정에서 제거되어 오존 및 NO_x 농도는 감소하고 CO₂ 선택도는 증가하였다.

위와 같이 다양한 형태의 저온 플라즈마/촉매 공정 기술 개발로 휘발성 유기화합물 분해효율이 상승하고, 중간 생성물의 농도는 감소하였으나, 일산화탄소는 크게 저감되지 않았다[16-18]. Gandhi 등[13]은 에틸렌 분해 과정에서 CO₂:CO가 약 1:1 비율로 배출된다고 하였고, Maguire 등[19]은 트리클로로에틸렌 분해과정에서 일산화탄소가 배출된다고 하였다. 일산화탄소는 독성이 강하여 대기환경 기준물질로 지정되어 있으며, 일산화탄소의 제거는 휘발성 유기화합물 제거 못지않게 중요하다. 일반적으로 저온 플라즈마 공정을 이용하여 휘발성 유기화합물을 분해하는 과정에서 일산화탄소가 생성되고 휘발성 유기화합물이 배출되는 시점 및 오염원에서 일산화탄소가 동반하여 배출되는 경우가 많다.

본 연구에서는 저온 플라즈마/촉매 공정을 이용하여 휘발성 유기화합물과 일산화탄소의 분해 특성에 대해 조사하였다. 촉매로는 Pd/ γ -Al₂O₃, Ru/ γ -Al₂O₃, Ag/ γ -Al₂O₃ 를 사용하였고, 휘발성 유기화합물로는 n-헵테인을 선정하였다. 또한, 반응기 내부 온도 및 에너지밀도를 변화시켜 n-헵테인과 일산화탄소의 분해특성을 파악하였으며, 퓨리에 변환 적외선 분광광도계(FTIR)를 이용하여 n-헵테인, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 농도를 측정하였다.

II. 실험장치 및 방법

2.1 촉매 제조

본 연구에 사용된 촉매 지지체는 펠릿 형태의 γ -Al₂O₃(Alfa Aesar, USA)였으며, γ -Al₂O₃는 지름 3.2 mm, 비표면적 175 m² g⁻¹이었다. γ -Al₂O₃는 비표면적이 넓고 안정성이 우수하여 촉매 지지체로 가장 널리 사용되는 물질 중 하나이다[20]. Pd/ γ -Al₂O₃, Ru/ γ -Al₂O₃, Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매 제조는 우선 Palladium(II) nitrate dehydrate (Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, Sigma-Aldrich, USA), Ruthenium(II) chloride hydrate (RuCl₃, Sigma-Aldrich, USA), Silver(I) nitrate (AgNO₃,

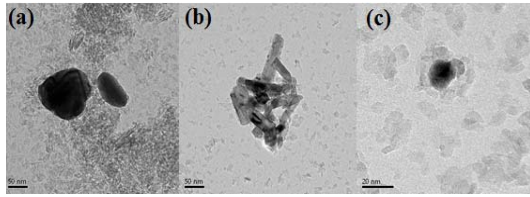


Fig. 1. Transmission electron microscope images of (a)Ag/ γ -Al₂O₃, (b) Ru/ γ -Al₂O₃, and (c)Pd/ γ -Al₂O₃.

Sigma-Akdrich, USA)를 Pd, Ru, Ag 기준 2 wt%가 되도록 증류수에 용해한 후 촉매 지지체인 γ -Al₂O₃에 함침시켜 110°C의 오븐에서 12시간 건조하고, 550°C의 소성로에서 6시간 소성하여 제조하였다. 소성로는 유량 2 L min⁻¹의 공기를 연속적으로 주입하여 산화분위기를 형성하였다. 그림 1은 전계 방사형 투과전자현미경(TEM, JEM- 2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 Ag/ γ -Al₂O₃, Ru/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매를 촬영한 것이다. Ag/ γ -Al₂O₃의 Ag는 지름 약 50 nm, Pd/ γ -Al₂O₃의 Pd는 지름 약 20 nm의 구형으로 존재하였으며, Ru/ γ -Al₂O₃의 Ru는 직경 약 30 nm, 길이 약 100 nm의 로드 (rod) 형태로 존재하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

그림 2는 저온플라즈마/촉매 반응기를 나타낸 것이다. 저온 플라즈마/촉매 반응기는 석영관(내경:26 mm, 두께:2 mm)으로 되어 있으며, 플라즈마 반응기 외부에는 단열재 및 전기로(DTF-50300, 대흥과학, Korea)를 설치하여 반응기 내부에서 발생하는 열의 방출을 최소화하는 동시에 전기로를 이용하여 가열할 수 있는 형태로 제작하였다. 석영관 중앙에는 방전전극을 동축으로 설치하였으며, 방전전극으로 6 mm stainless steel 전극을 사용하였다. 석영관 외부에는 접지전극이 위치하고 있으며, 접지전극으로는 알루미늄 호일을 사용하였다. 알루미늄 호일의 길이는 7 cm이며, 이는 플라즈마 발생영역을 의미한다. 방전전극에는 교류 400 Hz의 고전압(최대 32.0 kV)이 인가되며, 절연과피이상의 전압이 인가되면 방전전극과 석영관 사이에서 플라즈마가 발생하게 된다. 촉매는 플라즈마 발생 영역에 위치하도록 배치하였으며, 촉매 양단에 테플론 부싱을 설치하여 촉매를 고정하였다. 반응기로 유입되는 기체의 유량은 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하여 조절하였으며, 전체 유량은 5 L min⁻¹, 질소 90%, 산소 10%, CO 1000 ppm, n-헵테인 225 ppm이 되도록 조절하였다. 촉매 충전량은 25 ml(20 g)이며, 공간속도는 12,000 h⁻¹이었다.

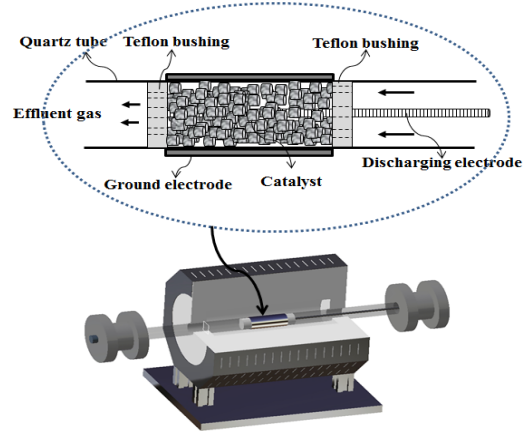


Fig. 2. Schematic diagram of the plasma-catalytic reactor.

플라즈마/촉매 반응기에 인가된 방전전력은 디지털 오실로스코프(DPO3034, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였다. 방전전압은 1000:1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였으며, 전하량은 1.0 μ F 커패시터를 반응기 후단에 직렬 연결하여 양단의 전압을 10:1 프로브(P6139A, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였다. 즉, 방전 전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 계산하였다. 반응기 내부의 온도는 적외선온도계(측정 범위: 0~500°C)를 반응기 내부에 삽입하여 측정하였으며, n-헵테인과 CO의 농도는 퓨리에 변환 적외선 분광광도계(FTIR-7600, lambda, Australia)를 이용하여 분석하였다. FTIR의 기체 셀 (gas cell) 길이는 16 cm이며, 기체 셀의 윈도우 (window) 재질은 CaF₂였다. 흡수 스펙트럼 분석 파수는 1000 ~ 4000 cm⁻¹ 범위였으며, 분해능은 4 cm⁻¹, 그리고 반복횟수는 32 회로 설정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 반응기의 특성

그림 3은 Pd/ γ -Al₂O₃를 플라즈마/촉매 반응기에 충전하여 방전전압(V_{max}) 23.1 kV를 인가하였을 때 Lissajous 전압-전하 선도를 나타낸 것이다. Lissajous 전압-전하 선도에서 전하가 0일 때, 즉 x 절편 값은 플라즈마 방전 개시전압을 의미하며, 방전개시 전압(V_s)는 10 kV로 나타났다. 한 주기 동안 반응기에서 소모된 에너지는 Lissajous 전압-전하 선도의 평행사변형 면적과 같으며 다음과 같이 계산할 수 있다[21,22].

$$E = \oint U(t)dQ = 4CIV_s \frac{Ct}{Cd + Cg} (V_{max} - V_s) \quad (1)$$

여기에서 Cd는 유전체의 커패시턴스이고, Cg는 기체의 커패시턴스, Vs는 방전 개시전압, Vmax는 피크전압을 의미한다. 방전전력(P)은 한주기의 에너지(E)에 주파수를 곱한 값이다. 또한 방전전력과 기체 유량으로부터 비에너지밀도(specific input energy, SIE)를 다음의 식과 같이 계산할 수 있다[23].

$$SIE(J/L^{-1}) = \frac{60P}{Q} \quad (2)$$

여기에서 Q는 기체유량(L min⁻¹), P는 방전전력(W), 60은 시간단위 min을 s로 바꾸기 위한 상수이다. 그림 4(a)는 그림 3과 같은 조건에서 DSLR 카메라(600D, Canon, Japan)를 이용하여 플라즈마 발생

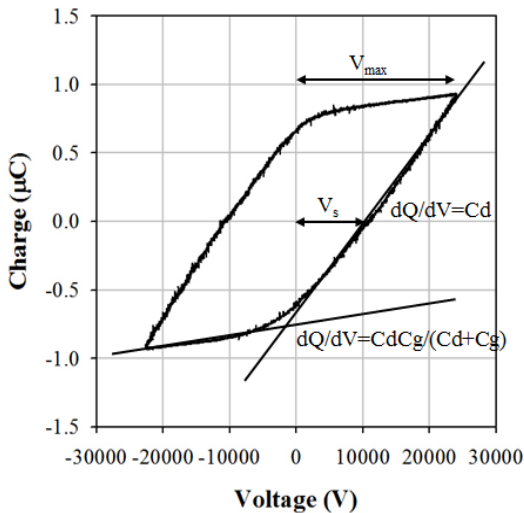


Fig. 3. Lissajous voltage-charge curve obtained at an applied voltage of 23.1 kV.

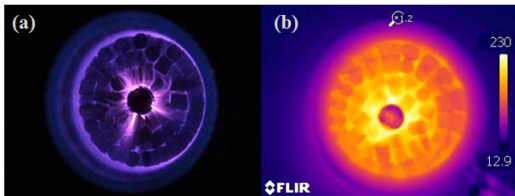


Fig. 4. Optical and infrared camera images obtained under the same condition as in Fig. 4.

장면을 촬영한 것이고, 그림 4(b)는 열화상 카메라 (FLIR T-400, FLIR Systems, Sweden)를 이용하여 반응기 내부를 촬영한 것이다. 플라즈마는 축매 사이에서 스트리머 형태로 발생되며, 석영관 중심부의 방전전극 부위에서 가장 강하게 발생된다. 방전전압이 23.1 kV일 때 반응기 내부의 온도 측정결과 그림 4(b)와 같이 30~230℃로 측정되어 온도편차가 크게 나타났다. 이와 같이 반응기 내부의 온도가 상승하는 것은 플라즈마가 발생하면서 저항으로 작용하기 때문이다. Zhu 등[4]와 Sudhakaran 등[24]에 의하면 플라즈마 반응기는 커패시터와 가변저항으로 표현할 수 있다고 하였다.

3.2 n-헵테인 분해특성

그림 5는 Pd/γ-Al₂O₃, Ru/γ-Al₂O₃, Ag/γ-Al₂O₃ 축매를 이용하여 플라즈마/축매 공정과 축매 공정에서 n-헵테인 분해효율을 측정한 것이다. 분해효율은 식(3)과 같이 계산하였다.

$$\text{분해효율}(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

식(3)에서 Co는 n-헵테인 및 일산화탄소의 초기 농도이며, C는 반응기 배출 가스의 n-헵테인 및 일산화탄소 농도이다.

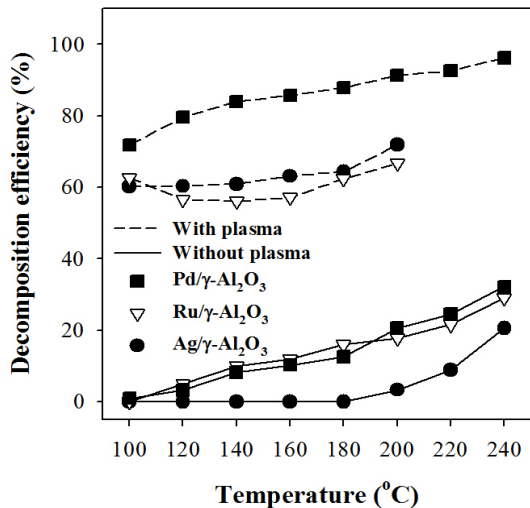


Fig. 5. Comparison of the n-heptane decomposition efficiency between the plasma-catalytic and catalytic process (without plasma) for different catalysts.

n-헵테인의 초기 농도는 225 ppm이었으며, 반응기에 인가된 에너지밀도는 220 J L^{-1} 이었다. 온도변화에 대한 특성을 파악하기 위해 퍼니스를 이용하여 반응기 내부의 온도를 $100\sim 240^\circ\text{C}$ 까지 가변시켰다.

플라즈마/촉매 공정과 촉매 공정의 n-헵테인 분해효율을 분석한 결과 촉매 공정에서는 온도 변화에 따라 분해효율이 0~30%로 낮게 나타난 반면, 플라즈마/촉매 공정에서는 분해효율이 60~90%로 높게 나타났다. 즉 촉매 공정에 비해 플라즈마/촉매 공정의 분해효율이 우수하였다. 또한 촉매의 종류에 따른 n-헵테인의 분해효율은 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 순으로 분석되었다. 플라즈마/촉매 공정에서 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 사용한 경우 온도증가에 따른 분해효율은 큰 차이가 없었으나, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 반응기 온도의 증가에 의해 제거효율이 약 20% 이상 상승하였다. 촉매 활성화에 있어 Ru, Ag에 비해 Pd가 온도 변화에 민감하게 작용하는 것으로 판단된다.

그림 6은 에너지밀도 220 J L^{-1} , 반응기 내부 온도 200°C 에서 플라즈마/촉매 반응기 출구 배출기체의 FTIR 스펙트럼이다. n-헵테인은 파수 2932 cm^{-1} , 이산화탄소는 2360 cm^{-1} , 일산화탄소는 2116 cm^{-1} 에서 최대 흡광도를 나타내었다. 그림 6에서 본 바와 같이 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용한 경우 이산화탄소 피크가 가장 크게 나타났으며, $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용한 경우 확인되었던 일산화탄소 피크는 검출되지 않았다. 즉, 플라즈마/촉매 공정에서 휘발성 유기화합물의 분해에 의해 이산화탄소와 함께 일산

화탄소가 생성되는데 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용할 경우에는 휘발성 유기화합물이 분해되면서 대부분 이산화탄소로 산화된 것이다.

휘발성 유기화합물 분해과정에서 CO_x 이외의 중간 생성물 저감은 대단히 중요하다. 따라서 n-헵테인 분해효율이 가장 우수한 Pd 촉매를 사용하여 온도에 따른 탄소밸런스를 측정하였다. n-헵테인, CO_2 , CO의 농도는 농도가 다른 4개의 표준가스를 이용하여 각각의 흡광파수에서 흡광도를 측정 후 검량선을 작성하여 농도를 계산하였다. 그림 7은 그림 6과 같은 조건에서 Pd촉매를 사용한 경우 온도에 따른 탄소밸런스를 나타낸 것이다. 그림 7에서 보는 바와 같이 온도가 낮을 때는 탄소밸런스가 약 50%로 나타났으며, 5% 정도의 일산화탄소가 생성되었다. 하지만 온도가 상승할수록 탄소밸런스가 증가하였으며, 특히 200°C 이상에서는 90% 이상의 탄소밸런스를 나타내었다. 이는 반응기 내부 온도가 상승할수록 촉매 활성이 높아져 플라즈마에 의해 발생한 중간 생성물이 촉매 활성화에 의해 완전산화 되었기 때문이다.

3.3 CO 분해특성

일산화탄소는 많은 대기오염물 배출시설에서 나타나며, 휘발성 유기화합물 분해과정에서 발생하기도 한다. 그림 8은 그림 5와 같은 조건에서 n-헵테인 대신 일산화탄소를 주입하여 분해효율을 측정하는 것이다. 실험조건은 에너지밀도 220 J L^{-1} , 일산화탄소

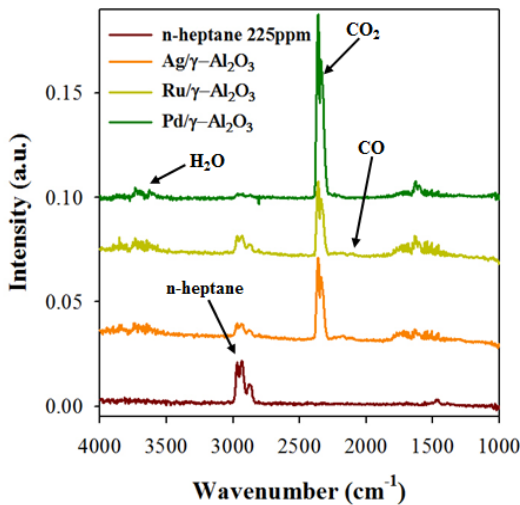


Fig. 6. FTIR spectra obtained with several metal oxide catalysts.

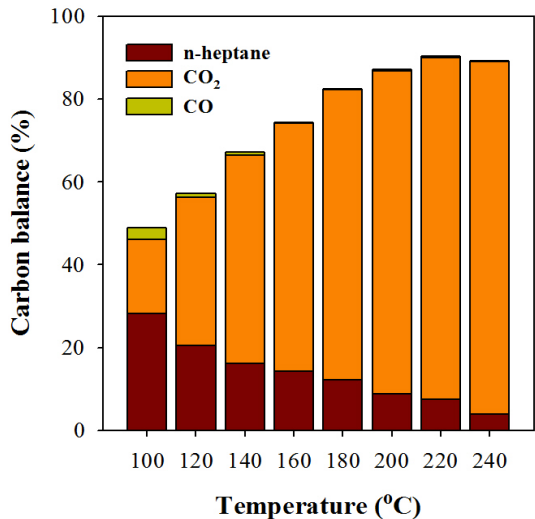


Fig. 7. Carbon balance at different reaction temperatures (catalyst: Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; SIE: 220 J L^{-1}).

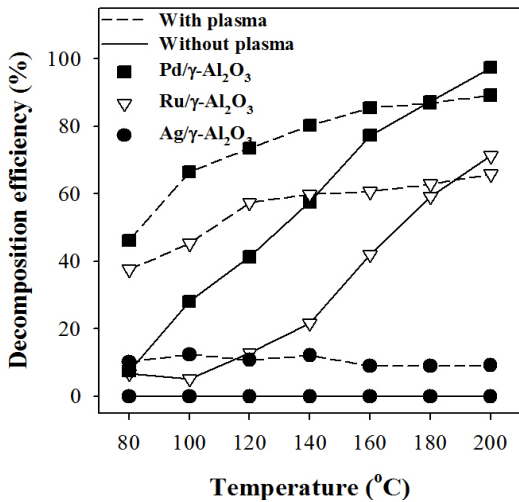
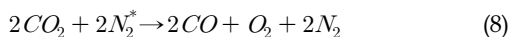
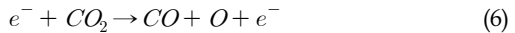


Fig. 8. Comparison of the CO oxidation efficiency between the plasma-catalytic and catalytic process (without plasma) for different catalysts.

초기 농도 1000 ppm 이었다. 일반적으로 Ag 촉매는 산화촉매로 많이 사용되고 Ru와 Pd는 일산화탄소 산화촉매로 사용된다. 그림 8에서 보는 바와 같이 Ru/γ-Al₂O₃ 와 Pd/γ-Al₂O₃ 를 사용한 경우 80°C 일 때 촉매 공정에서 일산화탄소 분해효율은 10% 이내로 낮게 나타난 반면, 플라즈마/촉매 공정에서는 약 40%로 높게 나타났다. 촉매 공정과 플라즈마/촉매 공정 모두 온도가 상승할수록 분해효율이 증가하였으며, 180°C 이하에서는 플라즈마/촉매 공정에서 180°C 이상에서는 촉매 공정의 분해효율이 높게 나타났다. 180°C 이하에서 플라즈마/촉매 공정의 분해효율이 높은 것은, 첫째 플라즈마에 의해 생성된 오존 및 전자, 라디칼 등의 영향에 의해서 일산화탄소가 산화되었기 때문이다. Stoyanova 등[25]에 의하면 같은 조건에서 산소를 주입한 경우에 비해 오존을 주입한 경우 일산화탄소의 제거효율이 약 30% 이상 증가한다고 하였다. 둘째는 반응기 내부의 온도 상승으로 촉매가 활성화되어 일산화탄소를 산화시키는 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 플라즈마/촉매 반응기 내부의 온도는 30~230°C의 넓은 분포를 나타내기 때문에 활성온도 이상으로 가열된 촉매는 촉매 활성을 나타낼 것이다. 하지만, 180°C 이상에서는 플라즈마/촉매 공정이 촉매 공정에 비해 오히려 분해효율이 낮았는데, 이것은 촉매 충전층 후단에서 발생하는 플라즈마에 의해 이산화탄소가 다시 일산화탄소로 환원되었으나 촉매와 반응하지 못

하여 일산화탄소가 배출된 것으로 판단된다. Babaie 등[26]에 의하면 플라즈마가 발생할 경우 아래의 식에 의해 이산화탄소가 일산화탄소로 전환된다고 하였다.



3.4 n-헵테인과 CO 동시 분해 특성

대기오염 물질 배출개소에서 휘발성 유기화합물과 일산화탄소가 동시에 배출되는 경우가 많다. 이에 따라 본 절에서는 n-헵테인과 일산화탄소를 동시에 주입하여 분해특성을 살펴보았다. 앞 절에서 n-헵테인과 일산화탄소 분해실험 결과 Pd/γ-Al₂O₃ 촉매가 가장 우수하였다. 따라서 본 실험에서는 Pd/γ-Al₂O₃ 촉매를 사용하였다. 그림 9는 n-헵테인과 일산화탄소를 동시에 주입하여 플라즈마/촉매 공정과 촉매공정의 분해효율을 비교한 것이다. 반응기에 인가된 에너지밀도는 220 J L⁻¹, 반응기 내부의 온도는 100~220°C까지 가변시켰다. n-헵테인 및 일산화탄소의 초기농도는 각각 225 ppm 그리고 1000 ppm 이었다. n-헵테인의 분해효율은 그림 9에서 보는 바와 같이 촉매공정에서는 약 0~20% 이었으나, 플라즈마/촉매 공정에서는 60~80%로 나타났다. 또한, 일산화탄소의 분해효율은 200°C이하의 온도에서는 플라즈마/촉매 공정이 높았으나, 200°C 이상에서는 촉매 공정이 높았다. 이와 같은 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 플라즈마에 의해 이산화탄소가 일산화탄소로 전환됨과 동시에 n-헵테인 분해 과정에서 생성된 수분이 촉매활성을 저하시켜 분해효율이 감소했기 때문이다. 225 ppm의 n-헵테인이 모두 산화될 경우 1800 ppm의 수분이 형성되며, 수분은 일산화탄소보다 증기압이 낮기 때문에 촉매에 흡착이 쉽게 일어날 수 있다.

Kim과 Park[27]에 의하면 수분과 이산화탄소는 일산화탄소와 경쟁흡착하여 일산화탄소의 분해효율을 감소시킨다고 하였다. 플라즈마/촉매 공정에서는 n-헵테인의 분해효율이 높기 때문에 생성되는 수분 및 이산화탄소의 농도도 높을 것이다.

그림 10은 Pd/γ-Al₂O₃를 사용하여 에너지밀도 변화에 따른 n-헵테인과 일산화탄소의 분해효율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 에너지밀

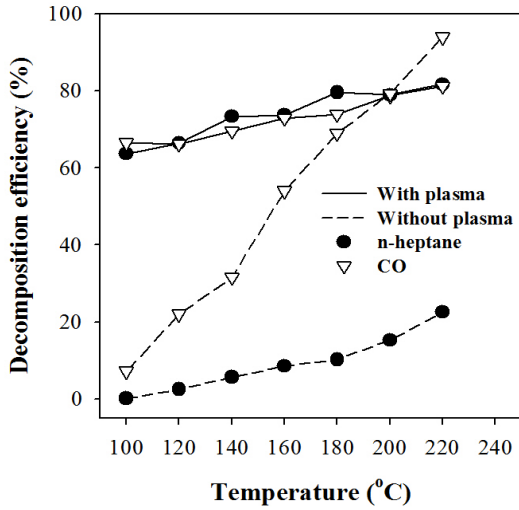


Fig. 9. Effect of the reaction temperature on the combined removal of n-heptane and CO in the presence and in the absence of plasma.

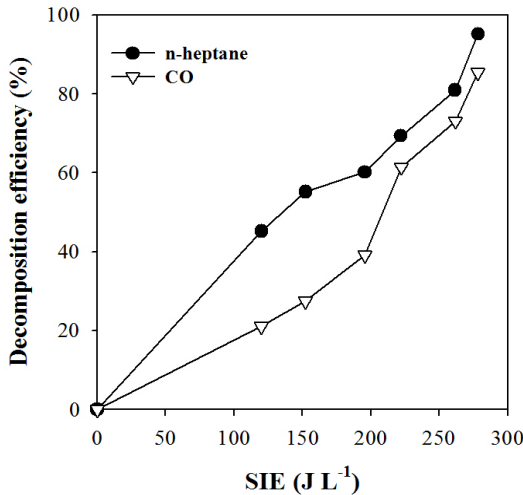


Fig. 10. Combined removal of n-heptane and CO as a function of SIE.

도가 증가할수록 n-헵테인과 일산화탄소의 분해 효율이 증가하였다. 이는 에너지밀도가 증가함에 따라 플라즈마 강도가 강해지고, 반응기 내부의 온도가 상승하였기 때문이다. 반응기 내부의 온도는 에너지 밀도 120 J L⁻¹일 때 100°C, 280 J L⁻¹ 일 때는 200°C까지 상승하였다. 에너지밀도 280 J L⁻¹일 때 n-헵테인의 분해효율은 95%, 일산화탄소의 분해효율은 90%

를 나타내었다. 즉, 휘발성 유기화합물과 일산화탄소가 동시에 배출될 경우 플라즈마/촉매 공정을 이용하여 90% 이상의 분해효율을 나타낼 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 플라즈마/촉매 공정을 이용하여 n-헵테인과 일산화탄소의 분해 특성에 대해 조사하였다. 플라즈마 발생 형태는 스트리머 형태로 나타났으며, 에너지밀도 220 J L⁻¹일 때 반응기 내부의 온도는 30~230°C(반응기 내부 평균온도 160°C)의 넓은 분포를 나타내었다. n-헵테인의 분해특성을 살펴본 결과 촉매 공정에 비해 플라즈마/촉매 공정에서 분해효율이 약 50%이상 높게 나타났으며, 분해효율은 Pd/γ-Al₂O₃ > Ru/γ-Al₂O₃ ≈ Ag/γ-Al₂O₃ 순으로 나타났다. 특히, Pd/γ-Al₂O₃를 사용한 경우 n-헵테인의 분해과정에서 일산화탄소가 발생하지 않았다. 또한 Pd/γ-Al₂O₃를 사용한 경우 온도상승에 의해 탄소밸런스가 증가하였으며, 200°C 이상에서는 탄소밸런스가 90%로 나타났다. 즉, 반응기 내부의 온도가 증가함에 따라 촉매활성이 높아져 중간생성물이 감소한 것이다.

일산화탄소의 분해특성을 살펴본 결과 촉매 종류에 따른 분해효율은 Pd/γ-Al₂O₃ > Ru/γ-Al₂O₃ > Ag/γ-Al₂O₃ 순으로 나타났으며, Pd/γ-Al₂O₃의 경우 반응기 내부의 온도가 상승함에 따라 분해효율이 최대 40% 이상 증가하였다. 플라즈마/촉매 공정과 촉매 공정을 비교한 결과 반응기 내부 온도가 180°C 이하에서는 플라즈마/촉매 공정에서, 180°C 이상에서는 촉매 공정에서 분해효율이 높게 나타났다.

n-헵테인과 일산화탄소를 동시에 주입하여 분해 실험을 수행한 결과 단독으로 주입하여 실험한 결과와 비슷한 분해효율을 나타냈으며, 에너지밀도 280 J L⁻¹일 때 n-헵테인은 95%, 일산화탄소는 90%이상의 분해효율을 나타내었다. 즉 촉매의 종류, 플라즈마 강도 및 플라즈마 방전에 의해 발생하는 열은 대기 오염물질의 분해과정에 중요한 인자로 작용하였다.

감사의 글

본 연구는 2015학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

- [1] Karuppiyah, J., Reddy, E.L., Reddy, P.M.K., Ramaraju, B., Karvembu, R., and Subrahman-

- yam, C., "Abatement of Mixture of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Catalytic Non-thermal Plasma Reactor", *J. Hazard. Mater.*, **237-238**, 283-289, (2012)
- [2] Klett, C., Duten, X., Tieng, S., Touchard, S., Jestin, P., Hassouni, K., and Vega-González, A., "Acetaldehyde Removal Using an Atmospheric Non-thermal Plasma Combined with a Packed Bed: Role of the Adsorption Process", *J. Hazard. Mater.*, **279**, 356-364, (2014)
- [3] Kim, H.H., Kim, J.H., and Ogata, A., "Adsorption and Oxygen Plasma-Driven Catalysis for Total Oxidation of VOCs", *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **2**, 106-112, (2008)
- [4] Zhu, X., Gao, X., Yu, X., Zheng, C., and Tu, X., "Catalyst Screening for Acetone Removal in a Single-stage Plasma-Catalysis System", *Catal. Today*, **256**, 108-114, (2015)
- [5] Larsson, P.O., Andersson, A., Wallenberg, L.R., and Svensson, B., "Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide", *J. Catal.*, **163**, 279-293, (1996)
- [6] Sano, T., Negishi, N., Sakai, E., and Matsuzawa, S., "Contributions of Photocatalytic/Catalytic Activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in Nonthermal Plasma on Oxidation of Acetaldehyde and CO", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **245**, 235-241, (2006)
- [7] Mista, W. and Kacprzyk, R., "Decomposition of Toluene Using Non-thermal Plasma Reactor at Room Temperature", *Catal. Today*, **137**, 345-349, (2008)
- [8] Li, Y., Fan, Z., Shi, J., Liu, Z., and Shangguan, W., "Post Plasma-Catalysis for VOCs Degradation over Different Phase Structure MnO₂ Catalysts", *Chem. Eng. J.*, **241**, 251-258, (2014)
- [9] Durme, J.V., Dewulf, J., Leys, C., and Langenhove, H.V., "Combining Non-thermal Plasma with Heterogeneous Catalysis in Waste Gas Treatment: A Review", *Appl. Catal. B: Environ.*, **78**, 324-333, (2008)
- [10] Kim, H.H., Ogata, A., and Futamura, S., "Oxygen Partial Pressure-Dependent Behavior of Various Catalysts for the Total Oxidation of VOCs Using Cycled System of Adsorption and Oxygen Plasma", *Appl. Catal. B: Environ.*, **79**, 356-367, (2008)
- [11] Huang, H. and Ye, D., "Combination of Photocatalysis Downstream the Non-thermal Plasma Reactor for Oxidation of Gas-Phase Toluene", *J. Hazard. Mater.*, **171**, 535-541, (2009)
- [12] Dang, X., Huang, J., Cao, L., and Zhou, Y., "Plasma-Catalytic Oxidation of Adsorbed Toluene with Gas Circulation", *Catal. Commun.*, **40**, 116-119, (2013)
- [13] Gandhi, M.S., Ananth, A., Mok, Y.S., Song J.-I., and Park, K.-H., "Time Dependence of Ethylene Decomposition and Byproducts Formation in a Continuous Flow Dielectric-Packed Plasma Reactor", *Chemosphere*, **91**, 685-691, (2013)
- [14] Trinh, Q.H., Lee, S.B., and Mok, Y.S., "Removal of Ethylene from Air Stream by Adsorption and Plasma-Catalytic Oxidation Using Silver-Based Bimetallic Catalysts Supported on Zeolite", *J. Hazard. Mater.*, **285**, 525-534, (2015)
- [15] Li, Y., Fan, Z., Shi, J., Liu, Z., Zhou, J., and Shangguan, W., "Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) at Room Temperature Using Dielectric Barrier Discharge and Plasma-Catalysis", *Plasma Chem. Plasma Process.*, **34**, 801-810, (2014)
- [16] Ozil, F., Tschamber, V., Haas, F., and Trouvé, G., "Efficiency of Catalytic Processes for the Reduction of CO and VOC Emissions from Wood Combustion in Domestic Fireplaces", *Fuel Process. Technol.*, **90**, 1053-1061, (2009)
- [17] Santos, V.P., Carabineiro, S.A.C., Tavares, P.B., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., and Figueiredo, J.L., "Oxidation of CO, Ethanol and Toluene over TiO₂ Supported Noble Metal Catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, **99**, 198-205, (2010)
- [18] Heo, I., Wiebenga, M.H., Gaudet, J.R., Nam, I.-S., Li, W., and Kim, C.H., "Ultra Low Temperature CO and HC Oxidation over Cu-Based Mixed Oxides for Future Automotive Applications", *Appl. Catal. B: Environ.*, **160-161**, 365-373, (2014)
- [19] Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I., Subrahmanyam, C., Renken, A., and Kiwi-Minsker, L., "Improved Performance of Non-

- thermal Plasma Reactor During Decomposition of Trichloroethylene: Optimization of the Reactor Geometry and Introduction of Catalytic Electrode", *Appl. Catal. B: Environ.*, **74**, 270-277, (2007)
- [20] Martiez-Huerta, M.V., Gao, X., Tian, H., Wachs, I.E., Fierro, J.L.G., and Banares, M.A., "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts: Relationship Between Molecular Structures and Chemical Reactivity", *Catal. Today*, **118**, 279-287, (2006)
- [21] Mok, Y.S., Lee, H.W., Hyun, Y.-J., Ham, S.W., Cho, M.H., and Nam, I.-S., "Influences of Packing Materials, Applied Voltage, Gas Composition and Voltage Polarity on the Decomposition of Toluene and the Power Delivery in a Dielectric Barrier Plasma Reactor", *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 121-127, (2002)
- [22] Wagner, H.E., Brandenburger, R., Kozlov, K.V., Sonnenfeld, A., Michela, P., and Behnke, J.F., "The Barrier Discharge: Basic Properties and Applications to Surface Treatment", *Vacuum*, **71**, 417-436, (2003)
- [23] Jarrige, J. and Vervisch, P., "Plasma-Enhanced Catalysis of Propane and Isopropyl Alcohol at Ambient Temperature on a MnO₂-Based Catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**, 74-82, (2009)
- [24] Sudhakaran, M.S.P., Jo, J.O., Trinh, Q.H., and Mok, Y.S., "Characteristics of Packed-bed Plasma Reactor with Dielectric Barrier Discharge for Treating Ethylene", *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 495-504, (2015)
- [25] Stoyanova, M., Konova, P., Nikolov, P., Naydenov, A., Christoskova, S., and Mehandjiev, D., "Alumina-Supported Nickel Oxide for Ozone Decomposition and Catalytic Ozonation of CO and VOCs", *Chem. Eng. J.*, **122**, 41-46, (2006)
- [26] Babaie, M., Davari, P., Talebizadeh, P., Zare, F., Rahimzadeh, H., Ristovski, Z., and Brown, R., "Performance Evaluation of Non-thermal Plasma on Particulate Matter, Ozone and CO₂ Correlation for Diesel Exhaust Emission Reduction", *Chem. Eng. J.*, **276**, 240-248, (2015)
- [27] Kim, Y.H. and Park, E.D., "The Effect of the Crystalline Phase of Alumina on the Selective CO Oxidation in a Hydrogen-Rich Stream over Ru/Al₂O₃", *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 41-50, (2010)